

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学号: 20720081150606

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

第四副族金属氧化物纳米粒子和 ZnO:Al 薄膜的制备与性能研究

Investigation on preparation and physical properties of the

Fourth subgroup oxide nanoparticles and ZnO:Al films

温瑞涛

指导教师姓名: 彭栋梁 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 2011 年 5 月

2011 年 6 月

第四副族金属氧化物纳米粒子和 ZnO:V<sup>2+</sup> 薄膜的制备与性能研究

温瑞涛

指导教师

彭栋梁  
教授

厦门大学

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

纳米粒子是纳米材料家族的一个重要组成部分，也是近年来科研前沿一个非常活跃的研究领域。本文采用自行研制的纳米粒子束流沉积系统，首先用等离子溅射惰性气体冷凝法，对第四副族(Ti, Zr, Hf)金属氧化物纳米粒子从制备上进行了系统的探索，并成功摸索出了制备尺寸均一、粒径可调、分散均匀的纳米粒子的新方法。

近来，科研工作者们在  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  等的纳米粒子或薄膜中观察到了低温或者室温铁磁性，并把磁性的来源归结为样品中存在的缺陷所诱导。这对传统的磁学理论来说是个很大的挑战，因为这类观察到的磁性与 Fe, Co, Ni 的磁性不同，并且用传统的磁学理论解释不了。因此，我们选取第四副族金属氧化物为研究对象，利用等离子溅射惰性气体冷凝法制备无污染、高缺陷的金属氧化物纳米粒子，对这类氧化物的“新磁性”的真实性和来源进行进一步探讨。磁性研究结果表明，尽管用该气相法制备的纳米粒子可能存在高浓度的缺陷，但在四方相的  $\text{HfO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  纳米粒子中都没有观察到铁磁性；对于退火后获得的以四方相和单斜相的混合态存在的  $\text{HfO}_2$  纳米粒子也没有观察到铁磁性，尽管很多报道表明单斜相的  $\text{HfO}_2$  纳米粒子或薄膜存在铁磁性；通过对表面氧化 Ti 和 Ti 氧化物纳米粒子集合体膜的磁性测量表明，在退火前后均未显示铁磁性，但通过在  $\text{O}_2$  和 Ar 中退火后可使得纳米粒子膜的总磁矩发生较大变化。因此，我们认为文献中报道的该类氧化物在低维度下显示的磁性不能简单地归结为样品中存在的缺陷所诱导，还应该必须满足另外一些条件，或者是由其他的原因所导致的。另外，我们也进一步研究了该方法制备的  $\text{HfO}_2$  纳米粒子的发光效应，发现  $d=7\text{nm}$  左右的  $\text{HfO}_2$  纳米粒子在紫外线激发下有较强蓝光发射。

另外，针对近年来吸引研究者们兴趣的  $\text{ZnO:Al}$  薄膜，我们从基片温度对  $\text{ZnO:Al}$  薄膜的各项性能的影响方面进行了研究。研究表明，基片温度的不同使得制备的薄膜中  $\text{ZnO}$  的晶格常数和晶粒大小有差异，最终导致了薄膜中存在不同程度的拉应力和压应力。并且应力越大，薄膜的硬度也越大。另外，基

片温度越高，ZnO:Al 薄膜的电阻率也越低，当基片温度为 400°C 时获得的电阻率为  $4.97 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ；同时薄膜与基片的结合力也随着基片温度的升高而升高。

**关键字：**等离子溅射惰性气体冷凝法，第四副族金属氧化物，纳米粒子，磁性，ZnO:Al 薄膜

厦门大学博硕士论文摘要库



## Abstract

Nanoparticle is one of important members in the nano-materials, which is now becoming a very hot research field in materials science. In this article, we employed plasma-gas-condensation apparatus to prepare the fourth subgroup oxide nanoparticles. And the results show that pure, uniform size and monodisperse fourth subgroup oxide nanoparticles and their assembled films can be obtained. This method can be used widely as a new way to prepared metal and metal oxide nanoparticles.

Recently, many researchers find that  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  in films or nanoparticles forms can show ferromagnetism, and speculate that the ferromagnetism comestible from vacancies in the samples, this is really a great challenge in materials science, because all the existed magnetic theories can not explain this interesting phenomenon. We prepared the fourth subgroup nanoparticles with non-polluted, high vacancies concentration to investigate and confirm the source of the unusual ferromagnetism. Our results show that both monoclinic and tetragonal  $\text{HfO}_2$  nanoparticles didn't have ferromagnetism, although many papers presented the  $\text{HfO}_2$  with monoclinic phase can show ferromagnetism in film or nanoparticle forms, Ti oxide nanoparticles,  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles with monoclinic phase didn't have ferromagnetism, either. Therefore, we conclude that the the fourth subgroup oxide nanoparticles do not have ferromagnetism, the papers that reported that oxide in films or nanoparticles forms have ferromagnetism are not correct; or the ferromagnetism the observed may caused by other reasons. Meanwhile, the  $\text{HfO}_2$  with  $d=7\text{nm}$  has blue emission under 365nm excited. The Ti and

In another hand, we did some work on influence of substrate temperature to  $\text{ZnO}:\text{Al}$  films. The effects of substrate temperature on the structural, optical, electrical and mechanical properties of  $\text{ZnO}:\text{Al}$  films were carefully investigated and thus high quality  $\text{ZnO}:\text{Al}$  thin films were obtained. Substrate temperature can strongly affect the crystallization and lattice constants of the  $\text{ZnO}:\text{Al}$  films as well as the adhesion

between the film and substrate. At different substrate temperatures (from RT to 400°C), the strain of the ZnO:Al films is different, and both larger positive strain and negative strain lead to higher hardness. With the increase of substrate temperature, the surface morphology of the as-prepared samples becomes rougher, while the electrical conductivity becomes higher, and a resistivity value of  $4.97 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$  was obtained at 400°C. Furthermore, a high substrate temperature can improve the adhesion and expand the range of optical absorption when the transmittance is above 90% in most of visible range.

**Keywords:** plasma-gas-condensation, the fourth subgroup oxide, ferrimagnetism, nanoparticles, ZnO:Al films

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	i
1.1 引言.....	1
1.2 稀磁半导体（DMS）和非磁性金属氧化物的磁性的研究进展 .....	3
1.2.1 稀磁半导体（DMS）的研究进展 .....	3
1.2.2 非磁性金属氧化物的磁性研究进展 .....	5
1.3 表面清洁的金属氧化物纳米粒子的制备 .....	8
1.3.1 纳米粒子的成核和生长.....	9
1.3.2 纳米粒子的制备仪器简介 .....	10
1.4 ZnO:Al 薄膜的潜在应用和发展趋势 .....	12
1.5 本研究领域的机遇和挑战 .....	14
1.5.1 非磁性金属氧化物 .....	14
1.5.2 ZnO:Al 薄膜 .....	15
1.6 选题思路和主要工作 .....	16
参 考 文 献 .....	18
第二章 实验设备及研究方法 .....	26
2.1 实验设备及原理 .....	26
2.1.1 纳米粒子束流复合沉积系统及原理 .....	26
2.1.2 磁控溅射制备 ZnO:Al 薄膜设备及原理 .....	28
2.2 实验材料及预处理 .....	29
2.2.1 靶材料及其预处理 .....	29
2.2.2 基片材料及其预处理 .....	30
2.4 分析测试方法 .....	30
2.4.2 X 射线衍射分析 .....	30
2.4.3 扫描电子显微分析 .....	31
2.4.4 Raman 光谱分析 .....	31
2.4.5 超导量子干涉磁强计 .....	32
2.4.6 光致发光光谱(PL) .....	34
2.4.5 纳米压痕硬度测试 .....	34
2.4.6 划痕法测涂层结合强度 .....	36
2.4.7 四探针电阻测量仪 .....	37
参 考 文 献 .....	39

<b>第三章 第四副族金属氧化物纳米粒子的制备及其物性研究.....</b>	<b>40</b>
3.1 引言 .....	40
3.2 HfO <sub>2</sub> 纳米粒子的制备及性能表征.....	41
3.2.1 等离子气相冷凝法制备 HfO <sub>2</sub> 纳米粒子及其集合体膜 .....	41
3.2.2 HfO <sub>2</sub> 纳米粒子的磁学性能研究.....	50
3.2.3 HfO <sub>2</sub> 纳米粒子的光学性能研究.....	57
3.2.4 本节小结.....	60
3.3 ZrO <sub>2</sub> 纳米粒子的制备及表征 .....	60
3.3.1 等离子气相冷凝法制备 ZrO <sub>2</sub> 纳米粒子及其集合体膜 .....	61
3.3.2 ZrO <sub>2</sub> 纳米粒子的相结构和磁学性能研究 .....	68
3.3.3 本节小结.....	72
3.4 Ti 及 Ti 氧化物纳米粒子的制备及表征 .....	72
3.4.1 等离子体气相冷凝法制备 Ti 纳米粒子及其集合体膜.....	73
3.4.2 表面氧化的 Ti 纳米粒子集合体膜的磁性研究.....	79
3.5 本章小结 .....	81
参 考 文 献 .....	83
<b>第四章 ZnO:Al 透明导电膜的制备与研究 .....</b>	<b>89</b>
4.1 引言.....	89
4.2 ZnO:Al 薄膜的制备 .....	89
4.3 ZnO:Al 薄膜的性能表征 .....	90
4.3.1 结构表征.....	90
4.3.2 ZnO:Al 薄膜的硬度和结合力 .....	92
4.3.3 ZnO:Al 薄膜的光学和电学性能 .....	95
4.4 本章小结 .....	97
参 考 文 献 .....	98
<b>第五章 结论 .....</b>	<b>100</b>
<b>攻读硕士学位期间发表的论文 .....</b>	<b>102</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>103</b>

# Table of contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter I Introduction .....</b>	<b>i</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Progress of Diluted Magnetic Semiconductor and Non-magnetism         metallic oxide .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 Progress of Diluted Magnetic Semiconductor.....	3
1.2.2 Progress of Non-magnetism metallic oxide .....	5
<b>1.3 Preparation of metallic oxide with surfacecontamination-free .....</b>	<b>8</b>
1.3.1 Nuclear and growth of nanoparticles.....	9
1.3.2 Introduction of experimental apparatus.....	10
<b>1.4 The application and development of ZnO:Al thin films.....</b>	<b>12</b>
<b>1.5 Opportunities and challenges in this field .....</b>	<b>14</b>
1.5.1 Non-magnetism metallic oxide .....	14
1.5.2 ZnO:Al thin films .....	15
<b>1.6 Main works .....</b>	<b>16</b>
<b>References .....</b>	<b>18</b>
<b>Chapter II Experimental equipments and Analytical methods .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 Experimental equipment and principle .....</b>	<b>26</b>
2.1.1 Plasma-gas-condensation apparatus and its principle .....	26
2.1.2 Preparation and its principle of ZnO:Al thin films by magneton sputtering method .....	28
<b>2.2 Experimental materials and pretreatment .....</b>	<b>29</b>
2.2.1 Targets pretreatment.....	29
2.2.2 Substrates pretreatment .....	30
<b>2.4 Sample test and analysis methods .....</b>	<b>30</b>

2.4.2 X-ray diffraction analysis.....	30
2.4.3 Scanning electron microscope.....	31
2.4.4 Raman spectrum.....	31
2.4.5 Superconducting Quantum Interference Devices.....	32
2.4.6 Photoluminescence (PL) .....	34
2.4.5 Nanoindentation hardness testing.....	34
2.4.6 Scrath tester for coating adhesion strength.....	36
2.4.7 Four probes.....	37
<b>References.....</b>	<b>39</b>

## **Chapter III Preparation and investigation of the forth subgroup**

<b>metallic oxide .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 Preparation and characterization of HfO<sub>2</sub> nanoparticles .....</b>	<b>41</b>
3.2.1 Preparation of HfO <sub>2</sub> nanoparticle and its assembled films by Plasma gas condensation method.....	41
3.2.2 Magnetic investigation of HfO <sub>2</sub> nanoparticles .....	50
3.2.3 Optical investigation of HfO <sub>2</sub> nanoparticles .....	57
3.2.4 Summary of the section.....	60
<b>3.3 Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles .....</b>	<b>60</b>
3.3.1 Preparation of ZrO <sub>2</sub> nanoparticle and its assembled films by Plasma gas condensation method.....	61
3.3.2 Structure and magnetic investigation of ZrO <sub>2</sub> nanoparticles .....	68
3.3.3 Summary of the section.....	72
<b>3.4 Preparation and characterization Ti and Ti oxide nanoparticle .....</b>	<b>72</b>
3.4.1Preparation of Ti and Ti oxide nanoparticle and its assembled films by Plasma gas condensation method.....	73
3.4.2 Magnetic investigation of Ti and Ti oxide nanoparticles .....	79
<b>3.5 Summary of the section .....</b>	<b>81</b>
<b>References .....</b>	<b>83</b>

<b>Chapter IV Preparation and investigation of ZnO:Al thin films .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>4.2 Preparation of ZnO:Al thin films .....</b>	<b>89</b>
<b>4.3 Characterization of ZnO:Al thin films .....</b>	<b>90</b>
4.3.1 Structures.....	90
4.3.2 Hardness and adhesion of ZnO:Al thin films.....	92
4.3.3 Optical and electrical properties of ZnO:Al thin films.....	95
<b>4.4 Summary of the section .....</b>	<b>97</b>
<b>References .....</b>	<b>98</b>
<b>Chapter V Conclusion.....</b>	<b>100</b>
<b>Publications .....</b>	<b>102</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>103</b>

厦门大学博硕士论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库